

PATENT ABSTRACTS OF JAPAN

(11)Publication number : 10-251556
(43)Date of publication of application : 22.09.1998

(51)Int.Cl. C09D 5/00
C09D 7/12
C09D201/00
D21H 19/38
D21H 19/44
D21H 27/20

(21)Application number : 10-013455 (71)Applicant : SANYO CHEM IND LTD
(22)Date of filing : 06.01.1998 (72)Inventor : INAGI MOTOTAKA
KIMURA HIDEKI

(30)Priority
Priority number : 09 14437 Priority date : 10.01.1997 Priority country : JP

(54) WATER-BASED DELUSTER COATING AGENT

(57)Abstract:

PROBLEM TO BE SOLVED: To obtain the subject coating agent that causes no whitening and forms coat layers excellent in resistance to abrasion, excoriation, solvent and stain by diluting a water-soluble or dispersible binder resin and delustering agent of polymer fine particles in a specific proportion so that a prescribed difference may be maintained in refractive index.

SOLUTION: (A) A binder resin as a water-soluble or dispersible (co)polymer of ethylenically unsaturated monomer (s) or a polyurethane resin and the like and (B) a delustering agent of crosslinked polymer fine particles with an average particle size of 0.1-50 μ m are diluted with water so that the difference in the refractive index (Δn_D) is 0-0.05 between the components A and B at 25° C and the weight ratio of A/B is 90/10-30/70. This delustering coating agent is preferably used as a decorative paper to be used for decorative plate or wall paper or as a top coat for resin-made decorative sheet.

LEGAL STATUS

[Date of request for examination] 18.02.1998
[Date of sending the examiner's decision of rejection]
[Kind of final disposal of application other than the examiner's decision of rejection or application converted registration]
[Date of final disposal for application]
[Patent number] 2899876
[Date of registration] 19.03.1999
[Number of appeal against examiner's decision of rejection]
[Date of requesting appeal against examiner's decision of rejection]
[Date of extinction of right]

THIS PAGE BLANK (USPTO)

(19) 日本国特許庁 (J P)

(12) 公開特許公報 (A)

(11) 特許出願公開番号

特開平10-251556

(43) 公開日 平成10年(1998) 9月22日

(51) Int.Cl. ⁶	識別記号	F I	
C 0 9 D 5/00		C 0 9 D 5/00	F
7/12		7/12	Z
201/00		201/00	
D 2 1 H 19/38		D 2 1 H 1/22	B
19/44		1/28	Z
審査請求 有 請求項の数 8 F D (全 9 頁) 最終頁に続く			

(21) 出願番号 特願平10-13455

(22) 出願日 平成10年(1998) 1月6日

(31) 優先権主張番号 特願平9-14437

(32) 優先日 平9(1997) 1月10日

(33) 優先権主張国 日本 (J P)

(71) 出願人 000002288

三洋化成工業株式会社

京都府京都市東山区一橋野本町11番地の1

(72) 発明者 稲木 基孝

京都市東山区一橋野本町11番地の1 三洋

化成工業株式会社内

(72) 発明者 木村 秀基

京都市東山区一橋野本町11番地の1 三洋

化成工業株式会社内

(54) 【発明の名称】 水性艶消しコーティング剤

(57) 【要約】

【課題】 化粧板や壁紙に用いる化粧紙用または樹脂製化粧シート用の艶消しトップコート剤として好適な、従来にない透明性、耐摩耗性、耐擦傷性、耐水性および耐汚染性に優れた塗膜を形成する水性コーティング剤を提供する。

【解決手段】 水溶性もしくは水分散性のバインダー樹脂(A)およびポリマー微粒子艶消し剤(B)からなる成分が水に希釈されてなり、(A)と(B)の25℃における屈折率の差 Δn_D が0~0.05であり、かつ(A)と(B)の質量比(A)/(B)が90/10~30/70であることを特徴とする。

【特許請求の範囲】

【請求項1】 水溶性もしくは水分散性のバインダー樹脂(A)およびポリマー微粒子艶消し剤(B)からなる成分が水に希釈されてなり、(A)と(B)の25℃における屈折率の差 Δn_D が0~0.05であり、かつ

(A)と(B)の質量比(A)/(B)が90/10~30/70であることを特徴とする水性艶消しコーティング剤。

【請求項2】 (A)が、エチレン性不飽和単量体の(共)重合体および/またはポリウレタン樹脂である請求項1記載のコーティング剤。

【請求項3】 (A)が、カルボン酸(塩)基を有する樹脂である請求項1又は2記載のコーティング剤。

【請求項4】 (B)が、架橋構造を有するポリマー微粒子であり、かつ、その平均粒子径が0.1~50 μ mである請求項1~3のいずれか記載のコーティング剤。

【請求項5】 (B)が、カルボキシル基または水酸基を分子内に有するポリマー微粒子である請求項1~4のいずれか記載のコーティング剤。

【請求項6】 さらに水溶性または水分散性の架橋剤(C)を含有してなる請求項1~5のいずれか記載のコーティング剤。

【請求項7】 (C)が、水溶性ポリエポキシ化合物である請求項6記載のコーティング剤

【請求項8】 化粧板もしくは壁紙に用いられる化粧紙または樹脂製化粧シートのトップコート剤として請求項1~7のいずれか記載のコーティング剤を用いてなる化粧紙または樹脂製化粧シート。

【発明の詳細な説明】

【0001】

【発明の属する技術分野】本発明は水性艶消しコーティング剤に関する。さらに詳しくは、耐摩耗性、耐擦傷性、耐水性、耐溶剤性及び耐汚染性に優れた化粧板や壁紙を提供することができ、化粧紙や樹脂製化粧シート(塩化ビニル樹脂、アクリル樹脂、ポリスチレン、ポリプロピレン、ポリエステルなどの樹脂製の化粧シート)のトップコート剤に適した水性艶消しコーティング剤に関する。

【0002】

【従来の技術】従来、化粧紙や樹脂製化粧シートのトップコート剤として用いるコーティング剤としては、溶剤系の樹脂が使用されていたが、最近では、環境問題、省資源、労働安全性及び火災等の見地から、有機溶剤の使用を極力抑えた水性のコーティング剤の要望が強くなっている。さらに、この水性コーティング剤と艶消し剤の配合比を調整することで任意の光沢を発現したり、高光沢のコーティング層と艶消しのコーティング層を下地の模様と同調させることで、より意匠性の高い化粧紙や樹脂製化粧シートを作成できるコーティング剤の開発が要望されている。水性コーティング剤としては、アクリル

樹脂系などのビニル重合系水性樹脂やウレタン樹脂系水性樹脂が提案されており、これらに艶消し剤としてシリカなどの無機系微粒子を配合することで水性艶消しコーティング剤が調製されている。

【0003】

【発明が解決しようとする課題】しかし、この水性艶消しコーティング剤をトップコート剤として使用すると、透明性が悪いため白化現象を起こし、下地の印刷模様や色調を著しく阻害するという問題があった。また、艶消し剤の配合によって、耐摩耗性、耐擦傷性、耐溶剤性、耐汚染性などが低下するという不都合が生じるという問題もあった。さらに、より意匠性の高い化粧紙や樹脂製化粧シートを作成する際、高光沢部と艶消し部の光沢差を大きくする必要があるため、できるだけ艶消し部を低光沢としたいが、そのためには艶消し剤の配合量を多くしなければならず、前記の諸物性が著しく低下する。

【0004】

【課題を解決するための手段】本発明は前記問題を解決すべくなされたもので、艶消し剤を配合しても、白化を起こさず、耐摩耗性、耐擦傷性、耐溶剤性、耐汚染性等に優れた塗膜を形成する水性艶消しコーティング剤を提供するものである。すなわち本発明は、水溶性または水分散性のバインダー樹脂(A)およびポリマー微粒子艶消し剤(B)からなる成分が水に希釈されてなり、(A)と(B)の25℃における屈折率の差 Δn_D が0~0.05であり、かつ(A)と(B)の質量比(A)/(B)が90/10~30/70であることを特徴とする水性艶消しコーティング剤;並びに、化粧板もしくは壁紙に用いられる化粧紙または樹脂製化粧シートのトップコート剤として該コーティング剤を用いてなる化粧紙または樹脂製化粧シートである。

【0005】該バインダー樹脂(A)としては、例えば、水溶性もしくは水分散性のエチレン性不飽和単量体の(共)重合体(A1)、水溶性もしくは水分散性のポリウレタン系樹脂(A2)などが挙げられる。

【0006】上記(A1)の製造方法としては、(A1)を構成する単量体混合物を、通常の方法、例えば、重合開始剤および必要により界面活性剤の存在下で水系溶媒中で乳化重合するか、または、有機溶剤中で重合した後、必要により界面活性剤の存在下で水に溶媒置換したのち有機溶剤を留去する方法が例示できる。水系媒体としては、水単独でも良いし、水に他の水混和性の有機溶剤(メタノール、イソプロパノール、アセトンなど)を併用しても良い。また、必要により重合反応に連鎖移動剤(メルカプタンなど)、電解質(炭酸水素ナトリウム、トリポリリン酸ナトリウム、塩化カリウムなど)、PH調整剤(アンモニア、水酸化ナトリウムなど)などを併用しても良い。

【0007】(A1)の製造に用いられる単量体としては、例えば下記(A1-1)~(A1-12)のものが

挙げられ、これらは2種以上を併用することができる。

(A1-1)カルボン酸(塩)基含有単量体:(メタ)アクリル酸(塩)、(無水)マレイン酸(塩)、フマル酸(塩)、イタコン酸(塩)など。

(A1-2)スルホン酸(塩)基含有単量体:スチレンスルホン酸(塩)、ビニルスルホン酸(塩)、2-アクリルアミド-2-メチルプロパンスルホン酸(塩)、アリルスルホン酸(塩)など。

(A1-3)水酸基含有単量体:(メタ)アクリル酸-2-ヒドロキシエチル、(メタ)アクリル酸-2-ヒドロキシプロピル、ポリエチレングリコールモノ(メタ)アクリレート、ポリプロピレングリコールモノ(メタ)アクリレートなど。

(A1-4)アミノ基含有単量体:N,N-ジメチルアミノエチル(メタ)アクリレート、N,N-ジエチルアミノプロピル(メタ)アクリレートなど。

(A1-5)アミド基含有単量体:(メタ)アクリルアミド、N,N-ジメチル(メタ)アクリルアミド、N-イソプロピル(メタ)アクリルアミドなど。

(A1-6)アルキル基の炭素数が1~20のアルキル(メタ)アクリレート:メチル(メタ)アクリレート、エチル(メタ)アクリレート、n-ブチル(メタ)アクリレート、イソブチル(メタ)アクリレート、2-エチルヘキシル(メタ)アクリレート、ラウリル(メタ)アクリレート、ステアリル(メタ)アクリレートなど。

(A1-7)ビニルエステル類:酢酸ビニル、アロピオン酸ビニルなど。

(A1-8)スチレン類:スチレン、 α -メチルスチレン、ビニルトルエンなど。

(A1-9)オレフィン系単量体:エチレン、プロピレン、ブタジエン、イソプレンなど。

(A1-10)ハロゲン原子含有単量体:塩化ビニル、塩化ビニリデン、クロロプレン、フッ化ビニリデンなど。

(A1-11)多官能単量体:ジビニルベンゼン、ジビニルフタレート、ジアリルフタレート、1,6-ヘキサジオールジ(メタ)アクリレート、ネオペンチルグリコールジ(メタ)アクリレート、エチレングリコールジ(メタ)アクリレート、トリメチロールプロパントリ(メタ)アクリレート、グリセリントリ(メタ)アクリレート、ペンタエリストールテトラ(メタ)アクリレートなど。

(A1-12)その他の単量体:アルキル(炭素数1~4)ビニルエーテル、酢酸アリル、(メタ)アクリロニトリルなど。

これらのうち好ましくは(A1-1)および/または(A1-2)と(A1-6)および/または(A1-8)との組合わせであり、より好ましくは(A1-1)と(A1-6)および/または(A1-8)との組合わせである。該(A1-1)として好ましいものは(メ

タ)アクリル酸(塩)およびマレイン酸(塩)であり、該(A1-2)として好ましいものはスチレンスルホン酸(塩)であり、(A1-6)として好ましいものはアルキル基の炭素数が1~8のアルキル(メタ)アクリレートであり、(A1-8)として好ましいものはスチレンである。

【0008】また、上記(A1-1)または(A1-2)が塩を形成している場合の塩基としては、揮発性塩基(アンモニア、トリメチルアミン、トリエチルアミン、ジエタノールアミンなどのアミン類)および不揮発性塩基(水酸化ナトリウム、水酸化カリウムなどのアルカリ金属水酸化物)が挙げられる。これらのうち好ましいものは揮発性塩基であり、特に好ましいものはアンモニアおよびトリエチルアミンである。

【0009】(A1)を構成する単量体のうちの水溶性単量体の量は2質量%以上、好ましくは3~55質量%であり、水不溶性単量体の量は98質量%以下、好ましくは45~97質量%である。また、多官能単量体の量は1質量%以下、好ましくは0.5質量%以下である。

【0010】(A1)の製造に用いられる重合開始剤としては、例えば、過硫酸塩類(過硫酸アンモニウム、過硫酸ナトリウム、過硫酸カリウムなど);パーオキシド化合物類(ベンゾイルパーオキシド、ラウリルパーオキシド、t-ブチルパーオキシド、過酸化水素など);アゾ系化合物類(アゾビスイソブチロニトリル、アゾビスイソバレロニトリル、アゾビスアミジノプロパン-2硫酸塩、アゾビスシアノ吉草酸など);レドックス系開始剤(過硫酸アンモニウムと重亜硫酸ナトリウムのような過酸化物と還元性(重)亜硫酸塩との組み合わせ、過硫酸アンモニウムとジメチルアミノエタノールのような過酸化物とアミン系化合物との組み合わせ、過酸化水素と Fe^{2+} のような過酸化物と多価金属イオンとの組み合わせなど)などが挙げられる。重合開始剤の使用量は、単量体全量に対して通常0.1~10質量%である。

【0011】(A1)の製造に際し必要により用いられる界面活性剤としては、非イオン系界面活性剤[脂肪族アルコールのアルキレンオキシド付加物(例えば、ラウリルアルコールのアルキレンオキシド付加物、ミリスチルアルコールのアルキレンオキシド付加物、など)、アルキルフェノールのアルキレンオキシド付加物(例えば、オクチルフェノールのアルキレンオキシド付加物、ノニルフェノールのアルキレンオキシド付加物など)、脂肪酸のアルキレンオキシド付加物(例えば、ラウリン酸アルキレンオキシド付加物、ステアリン酸アルキレンオキシド付加物など)、多価アルコール脂肪酸エステル(例えば、ポリアルキレングリコールオレイン酸モノエステル、ポリアルキレングリコールラウリン酸ジエステルなど)、高級アルキルアミンアルキレンオキシド付加物、脂肪酸アミドアルキレンオキシド付加物、油脂の

アルキレンオキサイド付加物、ポリプロピレングリコールエチレンオキサイド付加物、グリセロールの脂肪酸エステル、ペンタエリス托ールの脂肪酸エステル、ソルビトールおよびソルビタンの脂肪酸エステル、多価アルコールのアルキルエーテル、アルカノールアミン類の脂肪酸アミドなど；アニオン系界面活性剤（ドデシルベンゼンスルホン酸ナトリウム、ラウリル硫酸エステルナトリウム、アルキルジフェニルエーテルジスルホン酸ナトリウム、ポリオキシエチレンアルキルエーテル硫酸エステルナトリウムなど）；共重合性不飽和基を有する反応性界面活性剤〔アルキルアリルスルホコハク酸ナトリウム、（メタ）アクリロイルポリオキシアルキレン硫酸エステルナトリウムなど〕およびこれらの2種以上の併用などが挙げられる。乳化剤を使用する場合の使用量は、単量体全量に対して通常1～10質量%である。

【0012】また、本発明に用いられる水溶性もしくは水分散性ポリウレタン樹脂（A2）の製造方法としては、通常の方法、例えば、分子内にイオン性基を含有させることで水溶性もしくは自己乳化型とする方法と、イオン性基を含有させずに界面活性剤を用いて界面活性剤乳化型とする方法がある。

【0013】水溶性もしくは自己乳化型のポリウレタンの製法としては、例えば、分子内に活性水素基を含まない有機溶剤（アセトン、メチルエチルケトン、酢酸エチル、トルエンなど）の存在下または非存在下で、有機ポリイソシアネート（A2-1）と、活性水素含有基を2個以上有する化合物（A2-2）、分子内に活性水素とアニオン性基もしくはアニオン形成性基とを有する化合物（A2-3）および必要により重合停止剤〔分子内に活性水素含有基を1個有する化合物；例えば、モノアルコール（メタノール、ブタノールなど）、モノアミン（ブチルアミン、ジブチルアミン、モノエタノールアミン、ジエタノールアミンなど）など〕とを、イソシアネート基/活性水素含有基の当量比が通常0.5～1.7、好ましくは0.7～1.5で反応させてウレタンプレポリマーとし、ついで該プレポリマーを、アニオン形成性基を有する場合は塩基で中和しアニオン性基を形成させた後、水中に溶解または分散させ、必要に応じて（該プレポリマーがイソシアネート基を含有している場合）水またはボリアミン（エチレンジアミン、ジエチレントリアミン、イソホロンジアミン、ヒドラジンなど）で鎖伸長反応を行い、必要により有機溶剤を留去する方法が例示できる。

【0014】乳化剤乳化型のポリウレタンの製法としては、例えば、上記と同様の方法で得た（A2-3）を含まないウレタンプレポリマーに、前述の非イオン系界面活性剤あるいはアニオン系界面活性剤の1種以上を加えた後、水中に分散させ、必要に応じて水またはボリアミンで鎖伸長反応を行い、必要により有機溶剤を留去する方法が例示できる。

【0015】（A2）を構成する有機ポリイソシアネート（A2-1）としては、例えば、芳香族ジイソシアネート（2,4-または2,6-トリレンジイソシアネート、4,4'-または2,4'-ジフェニルメタンジイソシアネートなど）；脂肪族ジイソシアネート（テトラメチレンジイソシアネート、ヘキサメチレンジイソシアネート、リジレンジイソシアネートなど）；脂環族ジイソシアネート（イソホロンジイソシアネート、ジシクロヘキシルメタン-4,4'-ジイソシアネート、1,4-シクロヘキサジイソシアネートなど）；芳香脂肪族ジイソシアネート（キシリレンジイソシアネート、 α , α' , α' -テトラメチルキシリレンジイソシアネートなど）；これらの有機ジイソシアネートの変性体（例えばイソシアヌレート、ビュレット、カーボジイミドなどの変性体）、およびこれら2種以上の混合物が挙げられる。これらのうち好ましいものは脂肪族ジイソシアネートおよび脂環族ジイソシアネートであり、特に好ましいものはヘキサメチレンジイソシアネート、イソホロンジイソシアネートおよびジシクロヘキシルメタン-4,4'-ジイソシアネートである。

【0016】活性水素含有基を2個以上有する化合物（A2-2）としては、数平均分子量300～5,000の高分子ジオール〔例えばポリエーテルジオール（ポリエチレングリコール、ポリプロピレングリコール、ポリオキシテトラメチレングリコール、ビスフェノールAのエチレンオキサイドおよび/またはプロピレンオキサイド付加物など）、ポリエステルジオール（例えばポリエチレンアジペートジオール、ポリブチレンアジペートジオール、ポリエチレンアチレンアジペートジオール、ポリカプロラクトンジオールなど）およびポリカーボネートジオール（ポリブチレンカーボネートジオール、ポリヘキサメチレンカーボネートジオールなど）など〕；数平均分子量300～5,000の高分子ジアミン（例えばポリオキシプロピレンジアミンなど）；数平均分子量300未満の2官能低分子化合物〔例えば、低分子量ジオール（例えばエチレングリコール、プロピレングリコール、1,4-ブタンジオールなど）、脂肪族ジアミン（たとえばエチレンジアミン、ヘキサメチレンジアミンなど）、脂環族ジアミン（例えばイソホロンジアミン、4,4'-ジアミノジシクロヘキシルメタンなど）、芳香族ジアミン（例えば4,4'-ジアミノジフェニルメタンなど）および芳香脂肪族ジアミン（キシリレンジアミンなど）など〕；およびこれら2種以上の併用が挙げられる。これらのうち好ましいものは、ポリエーテルジオール、ポリエステルジオール、ポリカーボネートジオールおよびこれらの1種以上と低分子量ジオールとの併用である。なお、該（A2）の水溶性もしくは水分散性を阻害しない範囲で、活性水素含有基を3個以上有する化合物〔例えばトリメチロールプロパン、グリセリン、ジエチレントリアミン、トリエチレントラミ

ン、これらのアルキレンオキシド（エチレンオキシドおよび／またはプロピレンオキシド付加物など）を少量併用してもよい。

【0017】分子内に活性水素含有基とアニオン性基もしくはアニオン形成性基とを有する化合物（A2-3）としては、例えば、カルボキシル基とヒドロキシル基を有する化合物（例えば乳酸、ジメチロールプロピオン酸など）、スルホン酸基とアミノ基またはヒドロキシル基とを有する化合物〔例えばアミノエチルスルホン酸、3-（2,3-ジヒドロキシプロポキシ）プロパンスルホン酸など〕など、およびこれらの揮発性塩基（アンモニア、トリメチルアミン、トリエチルアミンなど）および／または不揮発性塩基（水酸化ナトリウム、水酸化カリウムなど）などによる中和物などが挙げられる。これらのうち好ましいものは、カルボキシル基とヒドロキシル基を有する化合物およびそれらの揮発性塩基による塩であり、特に好ましいものはジメチロールプロピオン酸およびそのトリエチルアミン塩である。

【0018】本発明で用いるバインダー樹脂（A）として好ましいものは、分子中にアニオン基またはアニオン形成性基を有するものであり、特に好ましいものはカルボキシル基および／またはそれらの揮発性塩基の塩を有するものである。該（A）中のアニオン基またはアニオン形成性基の含有量は、樹脂固形分あたり通常 $1 \times 10^{-4} \sim 1 \times 10^{-2} \text{ mol/g}$ 、好ましくは $2 \times 10^{-4} \sim 8 \times 10^{-3} \text{ mol/g}$ 、より好ましくは $3 \times 10^{-4} \sim 5 \times 10^{-3} \text{ mol/g}$ である。アニオン基またはアニオン形成性基の含量が $1 \times 10^{-4} \text{ mol/g}$ 未満では塗膜の耐溶剤性が不足し、 $1 \times 10^{-2} \text{ mol/g}$ を超えると塗膜の耐水性が低下する傾向となる。また、該樹脂（A）の数平均分子量は1,000～100,000またはそれ以上、好ましくは10,000～50,000またはそれ以上である。分子量が1000未満では得られる塗膜の耐溶剤性が不十分となり好ましくない。

【0019】また、該（A）の屈折率は通常1.45～1.60、好ましくは1.47～1.58である。上記屈折率は、例えばJIS K-7105（1981）5.1の方法により測定することができる。

【0020】本発明で用いるポリマー微粒子艶消し剤（B）としては、例えば、ビニル重合系樹脂（B1）、ポリウレタン樹脂（B2）、エポキシ樹脂（B3）などの架橋ポリマー微粒子が好適に用いられる。

【0021】上記（B1）の製法としては、例えば、前記（A1）の原料として例示した単量体のうちの多官能単量体（A1-11）を0.5～10モル%含む単量体混合物を、分散剤（例えば、ポリビニルアルコール、ポリアクリル酸塩、ポリアクリルアミド、セルロース誘導体など）および前述したラジカル重合開始剤の1種以上の存在下で通常の方法により懸濁重合して得られる架橋ポリマー粒子を汙別した後、乾燥、分級する方法が例示

できる。

【0022】上記（B2）の製法としては、例えば、前記（A2）の構成成分として例示した化合物のうち過剰の（A2-1）と、（A2-2）および必要により（A2-3）とからのイソシアネート基末端ウレタンプレポリマーを分散剤（例えば、ポリビニルアルコール、ポリアクリル酸塩、ポリアクリルアミド、セルロース誘導体など）の存在下で水中に分散させた後、3官能以上のポリアミン（例えば、ジエチレントリアミン、トリエチレンテトラミンなど）で鎖伸長反応を行って得られる架橋ポリマー粒子を汉別した後、乾燥、分級する方法が例示できる。

【0023】（B3）の製法としては、例えば、ポリエポキシ化合物〔例えば、グリシジルエーテル類（グリシジルエーテル化ビスフェノールA、グリシジルエーテル化ビスフェノールF、グリシジルエーテル化ノボラックなど）、グリシジルエステル類（ヘキサヒドロフタル酸ジグリシジルエステル、ダイマー酸ジグリシジルエステルなど）、その他のポリエポキシ化合物（エポキシ化ポリブタジエン、3,4-エポキシ-6-メチルシクロヘキシルメチルカルボキシレート、3,4-エポキシシクロヘキシルメチルカルボキシレート、トリグリシジルイソシアヌレートなど）〕を、分散剤（例えば、ポリビニルアルコール、ポリアクリル酸塩、ポリアクリルアミド、セルロース誘導体など）の存在下で水中に分散させた後、ポリアミン（例えば、エチレンジアミン、ジエチレントリアミン、トリエチレンテトラミン、ジアミノジフェニルメタンなど）および／またはポリカルボン酸（例えば、フタル酸、トリメリット酸、ピロメリット酸など）を加えて重合を行って得られる架橋ポリマー粒子を汉別した後、乾燥、分級する方法が例示できる。

【0024】該（B）の架橋の程度は、ゲル分率が通常95%以上、好ましくは99%以上となる程度である。ゲル分率が95%未満では塗膜にしたときの耐溶剤性が不十分となることがある。該ゲル分率は、例えばJIS K-5400（1979）8.6の方法に準拠して測定することができる。

【0025】該（B）の屈折率はバインダー樹脂（A）の屈折率に近いほどよく、（A）と（B）の25℃における屈折率の差 Δn_D は通常0～0.05、好ましくは0～0.03である。（B）の組成は（A）の屈折率との差 Δn_D が上記範囲内となるように設定される。該 Δn_D が0.05を超えると塗膜の透明性が低下するため下地模様や色調の視感が阻害される。上記屈折率は、例えばJIS K-7105（1981）5.1の方法により測定することができる。

【0026】また、該（B）の平均粒子径は体積基準で通常0.1～50 μm 、好ましくは0.5～30 μm である。平均粒子径が0.1 μm 未満では艶消し効果が不十分となり、50 μm を超えると塗膜表面のざらつきが

大きくなる。該(B)の形状については特に制限はないが、球状またはそれに近い形状のものが好ましい。上記体積基準平均粒子径は、例えば、レーザー回折/散乱式粒度分布測定装置「LA-700」〔(株)堀場製作所製〕を用いて測定することができる。

【0027】さらに該(B)は、水酸基、カルボキシル基、エポキシ基およびアミノ基から選ばれる反応性官能基を分子内に有することが望ましい。これらの中では水酸基およびカルボキシル基が好ましく、その含有量は通常 $1 \times 10^{-4} \sim 1 \times 10^{-2} \text{ mol/g}$ 、好ましくは $2 \times 10^{-4} \sim 8 \times 10^{-3} \text{ mol/g}$ 、より好ましくは $3 \times 10^{-4} \sim 5 \times 10^{-3} \text{ mol/g}$ である。該官能基の導入方法としては前記(A)の項で例示した方法と同様の方法が挙げられる。

【0028】本発明のコーティング剤における(A)と(B)の配合割合は目標とする光沢に合わせて適宜選定されるが、固形分質量比率で通常(30~90):(10~70)、好ましくは(50~85):(15~50)である。この範囲内とすることで良好な艶消し効果と、優れた耐摩耗性、耐溶剤性、耐汚染性等とを有する塗膜が得られる。また、該コーティング剤の固形分濃度は通常50~70質量%である。

【0029】本発明のコーティング剤は、(A)および(B)とともに更に水溶性または水分散性の架橋剤(C)を併用することにより、該(C)が(A)中のアニオン性基もしくはアニオン形成性基および(B)中の反応性官能基と反応してより耐久性に優れた塗膜を形成し、化粧紙又は化粧シートのトップコート用としてより好適に用いることができる。

【0030】該架橋剤(C)としては、水溶性もしくは水分散性または水性ポリエポキシ化合物(C1)〔例えば、エチレングリコール又はポリエチレングリコール(重合度2~50)のジグリシジルエーテル;グリセリン、ポリグリセリン(重合度2~8)、トリメチロールプロパン、ソルビトールなどの3~8価またはそれ以上の多価アルコールのポリグリシジルエーテル;上記多価アルコールにアルキレンオキシド(炭素数2~3)を付加させたもの(付加モル数1~50)のポリグリシジルエーテルのうちの水溶性または水分散性のもの;ビスフェノール類またはノボラックのポリグリシジルエーテルの水性エマルジョンなど〕、水溶性または水分散性のアミノプラスト(C2)〔例えば、(炭素数1~4のアルコキシ)メチロール基を2個以上含有する尿素もしくはメラミン誘導体など〕、ポリイソシアネート系化合物の水性エマルジョン(C3)〔例えば、IPDIもしくはHDIの3量化物などをメチルエチルケトオキシム又はε-カプロラクタムなどでブロックしたポリイソシアネートの水性エマルジョンなど〕、水溶性または水分散性のオキサゾリン化合物(C4)〔例えば、オキサゾリン基含有ポリスチレン、オキサゾリン基含有アクリロニト

リルスチレン共重合体、ビス(4,4'-エチレンイミノフェニル)メタンなど〕などが挙げられる。これらのうち好ましいものは(C1)であり、さらに好ましいものは3~8価またはそれ以上の多価アルコールのポリグリシジルエーテルであり、特に好ましいものはポリグリセリン(重合度2~5)ポリグリシジルエーテルである。

【0031】該(C)を併用する場合の使用量は、固形分として(A)と(B)の合計質量に対して通常50質量%を超えない量、好ましくは3~45質量%、より好ましくは5~40質量%である。(C)の割合を上記範囲内とすることで、トップコートに用いたときに十分な表面強度と優れた耐久性、耐摩耗性および耐擦傷性とを有する塗膜が得られる。該(C)は、(A)と(B)からなるコーティング剤に予め混合されていてもよく、また使用時に混合してもよい。

【0032】本発明の水系艶消しコーティング剤には必要に応じて、染料、顔料、安定剤、分散剤、界面活性剤、消泡剤、防腐剤、凍結防止剤及び増粘剤などの添加剤を加えることができる。これらの具体例としては下記のもの挙げられる。

染料: 直接染料、反応性染料、金属錯体染料など。

顔料: 酸化チタン、カーボンブラック、有機顔料など。

安定剤: ヒンダードフェノール系、ヒドラジン系、ベンゾフェノン系、ベンゾトリアゾール系、オキザリクアシッドアニリド系、ヒンダードアミン系などの安定剤。

分散剤: ポリアクリル酸系分散剤など。

界面活性剤: ノニルフェノールのエチレンオキサイド付加物などのノニオン界面活性剤。

消泡剤: シリコン系、アルコール系などの消泡剤。

防腐剤: 有機窒素硫黄化合物系、有機硫黄ハロゲン化合物系などの防腐剤。

凍結防止剤: エチレングリコール、プロピレングリコールなど。

増粘剤: セルロース誘導体、でんぷん誘導体、ポリビニルアルコールなど。

【0033】なお、上記分散剤および/または増粘剤として前記(A)に包含される水溶性樹脂を使用することができる。この場合の前記(A):(B)の配合比率はこれらの樹脂を(A)に含めて設定する。

【0034】本発明のコーティング剤が適用される基材としては紙、各種プラスチック(塩化ビニル樹脂、アクリル樹脂、ポリスチレン、ポリプロピレン、ポリエステルなど)、金属、木材などが挙げられるが、とくに好ましくは下地模様や色彩を施した紙およびプラスチックシートである。

【0035】本発明のコーティング剤の基材への塗布方法についてはとくに制限はなく、公知の塗布装置、例えばロールコーター、リバースロールコーター、グラビアコーター、ナイフコーターなどを用いて行われる。塗布

量は目的に応じて適宜選択することができるが、乾燥膜厚で通常2～20 g/m²、好ましくは3～10 g/m²である。該コーティング剤は基材に塗布、加熱乾燥された後、50～80℃で1～3日間養生（特に架橋剤を併用した場合）されることにより十分な塗膜物性と耐久性を有する塗膜を形成する。

【0036】本発明の水溶性艶消しコーティング剤は透明性と良好な艶消し効果とを有し、しかも優れた耐摩耗性、耐擦傷性および耐久性を有する塗膜を与えるので、特に壁紙に用いられる化粧紙や樹脂性化粧シートのトップコート剤として好適に用いることができる。このほか各種インテリアのトップコート剤としても有利に使用できる。

【0037】

【実施例】以下、実施例により本発明を更に詳細に説明するが、本発明はこれに限定されるものではない。なお、以下において「部」は質量部、「％」は質量％を示

す。

【0038】実施例1～4、比較例1～2

表1に示す配合処方によりそれぞれ艶消しコーティング剤を調製した。得られた塗布液を上質紙上にバーコーターを用いて20 μm（ウェット厚さ）に塗布し、120℃×1分間熱風乾燥後、塗布紙を60℃×3日間養生硬化した。この塗布紙を酢酸ビニル樹脂エマルジョン系接着剤（コニシ製、品名ボンド）にてパーチクルボードと貼り合わせ、加圧プレス機にて圧力10 kgf/cm²、温度150℃で圧着して試験用サンプルを作成し、表2に示す各試験を下記試験方法にて行った。なお、透明性試験に関しては、PETフィルム（商品名：ルミラー）上に同様に塗布し、120℃×1分間熱風乾燥後、60℃×3日間養生硬化した後行った。各試験の結果を表2に示す。

【0039】

【表1】

	n _D	実施例				比較例	
		1	2	3	4	1	2
I(*1)	1.49	70	—	—	70	70	—
Ⅰ'イグナー樹脂(A)	II(*2)	1.56	—	70	—	—	70
	III(*3)	1.51	—	—	70	—	—
I(*4)	1.49	30	—	30	—	—	—
II(*5)	1.49	—	—	—	30	—	—
艶消し剤(B)	III(*6)	1.59	—	30	—	—	—
	IV(*7)	1.46	—	—	—	30	30
(A)と(B)とのΔn _D		0.00	0.03	0.02	0.00	0.03	0.10
水性架橋剤(*8)		10	10	10	10	10	10
界面活性剤(*9)		2	2	2	2	2	2
水		20	20	20	20	20	20

【0040】注*1：メタクリル系樹脂エマルジョン（組成モル比；メチルメタクリレート／メタクリル酸＝9.5／5、固形分濃度40％）

*2：スチレンマレイン酸共重合体水溶液（組成モル比；スチレン／無水マレイン酸＝50／50のアンモニア中和物、固形分濃度40％）

*3：ポリウレタン樹脂エマルジョン〔三洋化成工業（株）製；ユーコートUX-497、水添MDI／ポリエーテル系のカルボン酸基含有ポリウレタンのトリエチルアミン中和物、COOH含量＝7.5×10⁻⁴ mol/g、固形分濃度40％〕

*4：水酸基含有ポリメチルメタクリレート（PMM

A) 架橋微粒子〔ガンツ化成(株)製; GM-0605H、ゲル分率99%以上〕

*5: 未変性PMMA架橋微粒子〔ガンツ化成(株)製; GM-0605、ゲル分率99%以上〕

*6: 未変性ポリスチレン架橋微粒子〔積水化成工業(株)製; SBX-8、ゲル分率99%以上〕

*7: 微粒子状合成シリカ〔富士シリシア化学(株)製; サイリシア450〕

*8: 水溶性ポリエポキシ化合物〔長瀬化成(株)製; デナコールEX-521〕

*9: 非イオン界面活性剤〔三洋化成工業(株)製; ノニポール100〕

【0041】＜試験方法及び評価＞

(1) 透明性試験: 目視にて透明性を評価した。

評価基準 ○; 透明、△; やや白い、×; 白い

(2) 光沢: 光沢計〔日本電飾工業(株)製〕を使用し、60°グロスを測定した。

(3) 耐擦傷性試験: 試験片の表面を鉛筆硬度試験機〔安田精機(株)製〕を使用し、鋼針を用い荷重100gで試験を行い、表面の状態を評価した。

評価基準 ○; キズなし、△; 跡がつく、×; キズが

つく

(4) 耐摩耗性試験: 試験片の表面を摩耗試験機〔安田精機(株)製〕を使用して、摩耗輪CS17、荷重500gの条件で100回回転した後、表面の状態を評価した。

評価基準 ○; 80%以上残る、△; 80~50%残る、×; 残りが50%未満

(5) 耐水性試験: 試験片を60℃の温水中に1時間浸漬した後、60℃×2時間乾燥した後の表面状態を観察した。

評価基準 ○; 変化なし、△; 一部分ふくれあり、×; 板からはがれる

(6) 耐汚染性: 試験片の表面をマジックインキ(JIS S-6037に規定のもの)で幅1cmの線を引き、4時間放置後、エタノールで拭き取り、表面を観察した。

評価基準 ○; 汚れなし、△; 少し汚れが残る、×; 汚れが残る

【0042】

【表2】

	実 施 例				比 較 例	
	1	2	3	4	1	2
透明性	○	○	○	○	△	×
光沢(%)	1	1	1	1	1	1
耐擦傷性	○	△	○	○	×	×
耐摩耗性	○	△	○	△	△	×
耐水性	△	○	○	○	×	△
耐汚染性	○	○	○	○	△	△

【0043】

【発明の効果】本発明の水系艶消しコーティング剤は、従来のシリカなどの無機系艶消し剤を用いた艶消しコーティング剤に比べ、優れた透明性を有するとともに耐摩耗性、耐擦傷性、耐水性および耐汚染性の良好な塗膜を形

成する。上記効果を奏することから本発明の水系艶消しコーティング剤は、特に化粧板や壁紙に用いる化粧紙あるいは樹脂製化粧シート用のトップコート剤として極めて有用である。

フロントページの続き

(51)Int. Cl.⁶

D21H 27/20

識別記号

FI

D21H 5/00

B05D 7/24

A

301C

(9)

特開平10-251556

301F

THIS PAGE BLANK (USPTO)